

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-280508

(P2001-280508A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
F 1 6 J 15/10		F 1 6 J 15/10	X 3 J 0 4 0
			A 4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6
B 3 2 B 7/10		B 3 2 B 7/10	4 H 0 1 7
15/08		15/08	E 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-92024(P2000-92024)

(22) 出願日 平成12年3月29日 (2000.3.29)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 今井 康

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町150-7-210

(72) 発明者 真下 成彦

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町1274-9-3-404

(72) 発明者 山本 祐宏

神奈川県横浜市泉区緑園4-3-1 3-204

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シール用複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低硬度で簡便に成形でき、防塵性・防水性等に優れ、カバー部材との接着性が良好で剥離を生ずることがなく、高性能なガスケットとして使用し得るシール材を備えてなり、該シール材とカバー部材との接着性に優れ、耐久性に優れるシール用複合体を提供する。

【解決手段】 金属製のカバー部材上に、熱可塑性エラストマー組成物によるシール材を有してなり、前記カバー部材が、ポリオレフィン樹脂を含有するメッキ層を表面の少なくとも一部に有してなることを特徴とするシール用複合体である。メッキ層の厚みが1~100μmである態様、メッキ層がニッケルを含有する態様、メッキ層がポリオレフィン樹脂を3~50重量%含有する態様、シール材がメッキ層上に存在する態様、シール材が、メッキ層上に配置した型を用いた射出成形により直接、該メッキ層上に一体形成される態様、などが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属製のカバー部材上に、熱可塑性エラストマー組成物によるシール材を有してなり、前記カバー部材が、ポリオレフィン樹脂を含有するメッキ層を表面の少なくとも一部に有してなることを特徴とするシール用複合体。

【請求項2】 メッキ層の厚みが1～100 μ mである請求項1に記載のシール用複合体。

【請求項3】 メッキ層がニッケルを含有する請求項1又は2に記載のシール用複合体。

【請求項4】 メッキ層がポリオレフィン樹脂を3～50重量%含有する請求項1から3のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項5】 シール材がメッキ層上に存在する請求項1から4のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項6】 シール材が、メッキ層上に配置した型を用いた射出成形により直接、該メッキ層上に一体形成される請求項5に記載のシール用複合体。

【請求項7】 シール材の硬度が、JIS K6253に準拠し、タイプAデュロメーターで測定した値で70°以下である請求項1から6のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項8】 シール材の圧縮永久歪み率が、JIS K6262に準拠し、25%圧縮下で70℃、22時間放置後に測定した値で50%以下である請求項1から7のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項9】 熱可塑性エラストマー組成物が、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、水素添加してなる水添ブロック共重合体を、含む請求項1から8のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項10】 熱可塑性エラストマー組成物が、

(a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを含み、水素添加してなる水添ブロック共重合体100重量部と、

(b) 40℃における動粘度が300mm²/s以上である非芳香族系ゴム用軟化剤50～200重量部と、

(c) ポリプロピレンを主成分とするポリオレフィン系樹脂5～100重量部と、を含む請求項1から9のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項11】 ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックが、ポリスチレンであり、水添ブロック共重合体におけるポリスチレンの比率が20～40重量%である請求項9又は10に記載のシール用複合体。

【請求項12】 ガasketとして用いられる請求項1から11のいずれかに記載のシール用複合体。

【請求項13】 カバー部材上に、ポリオレフィンを含有するメッキ組成物を用いて無電解メッキ処理によりメ

ッキ層を形成し、該メッキ層上に、型を配置し熱可塑性エラストマー組成物を射出成形することによりシール材を一体形成することを特徴とするシール用複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハードディスクドライブ、携帯電話、コンピューター等の情報通信機器、冷蔵庫、掃除機等の家電製品、自動車灯具等の自動車部品などの防塵・防水用のガスケットとして好適であり、耐久性に優れ、剥離を生ずることがないシール用複合体及びその効率的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハードディスクドライブ、携帯電話、コンピューター等の情報通信機器、冷蔵庫、掃除機等の家電製品、自動車灯具等の自動車部品などの防塵・防水用のガスケットとして、種々のシール材が提供されてきている。前記シール材は、一般にカバー部材と一体化されて使用されるが、従来においては、該シール材と該カバー部材との接着性が十分でなく、剥離が生ずる等の問題がある。そして、前記シール材を前記カバー部材に一体化させる場合、従来においては、該カバー部材上に接着剤を塗布した後、あるいは該カバー部材上に溝や貫通孔を設けた後、該カバー部材上に成形型を用いてシール材を射出成形させることにより、前記接着剤による接着効果あるいはアンカー効果等により該シール材を前記カバー部材上に一体化させていた。しかし、これらの場合、前記成形型の脱型時に、前記シール材が前記カバー部材から剥離する、あるいはズれてしまう等の問題があり、これらが生じなかったとしても使用を重ねるうちに前記シール材が前記カバー部材から剥離する、あるいはズれてしまう等の問題がある。低硬度で簡単に成形でき、防塵性・防水性に優れ、カバー部材との接着性が良好で剥離を生ずることがなく、高性能なガスケットとして使用し得るシール材を備えてなり、該シール材とカバー部材との接着性に優れ、耐久性に優れるシール用複合体、及び該シール用複合体を効率良く、簡単に製造し得る製造方法は、未だ提供されていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを目的とする。即ち、本発明は、低硬度で簡単に成形でき、防塵性・防水性に優れ、カバー部材との接着性が良好で剥離を生ずることがなく、高性能なガスケットとして使用し得るシール材を備えてなり、該シール材とカバー部材との接着性に優れ、耐久性に優れるシール用複合体、及び該シール用複合体を効率良く、簡単に一体成形し得る製造方法、を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】<1> 金属製のカバー

部材上に、熱可塑性エラストマー組成物によるシール材を有してなり、前記カバー部材が、ポリオレフィン樹脂を含有するメッキ層を表面の少なくとも一部に有してなることを特徴とするシール用複合体である。

<2> メッキ層の厚みが1~100 μ mである前記<1>に記載のシール用複合体である。

<3> メッキ層がニッケルを含有する前記<1>又は<2>に記載のシール用複合体である。

<4> メッキ層がポリオレフィン樹脂を3~50重量%含有する前記<1>から<3>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<5> シール材がメッキ層上に存在する前記<1>から<4>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<6> シール材が、メッキ層上に配置した型を用いた射出成形により直接、該メッキ層上に一体形成される前記<5>に記載のシール用複合体である。

<7> シール材の硬度が、JIS K6253に準拠し、タイプAデュロメーターで測定した値で70°以下である前記<1>から<6>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<8> シール材の圧縮永久歪み率が、JIS K6262に準拠し、25%圧縮下で70°C、22時間放置後に測定した値で50%以下である前記<1>から<7>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<9> 熱可塑性エラストマー組成物が、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、水素添加してなる水添ブロック共重合体を、含む前記<1>から<8>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<10> 熱可塑性エラストマー組成物が、(a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを含み、水素添加してなる水添ブロック共重合体100重量部と、(b) 40°Cにおける動粘度が300mm²/s以上である非芳香族系ゴム用軟化剤50~200重量部と、(c) ポリプロピレンを主成分とするポリオレフィン系樹脂5~100重量部と、を含む前記<1>から<9>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<11> ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックが、ポリスチレンであり、水添ブロック共重合体におけるポリスチレンの比率が20~40重量%である前記<9>又は<10>に記載のシール用複合体である。

<12> ガスケットとして用いられる前記<1>から<11>のいずれかに記載のシール用複合体である。

<13> カバー部材上に、ポリオレフィンを含有するメッキ組成物を用いて無電解メッキ処理によりメッキ層を形成し、該メッキ層上に、型を配置し熱可塑性エラストマー組成物を射出成形することによりシール材を一体

形成することを特徴とするシール用複合体の製造方法である。

【0005】前記<1>に記載のシール用複合体は、金属製のカバー部材上に、熱可塑性エラストマー組成物によるシール材を有してなり、前記カバー部材が、ポリオレフィン樹脂を含有するメッキ層を表面の少なくとも一部に有してなる。このシール用複合体においては、前記カバー部材が金属製であるので、該シール用複合体を他の部材に強く押圧しても変形等することがなく、機械的強度に優れ、耐久性等にも優れる。また、このシール用複合体においては、前記熱可塑性エラストマー組成物によるシール材が、前記金属製のカバー部材に、前記ポリオレフィン樹脂を含有するメッキ層を介して接着しているので、直接接着している場合に比べて該シール材と該カバー部材との接着強度が格段に大きい。このため、該シール用複合体においては、前記シール部材が前記カバー部材からズレ乃至剥離することが効果的に抑制され、耐久性に優れる。

【0006】前記<2>に記載のシール用複合体は、前記<1>において、前記メッキ層の厚みが1~100 μ mである。このため、該シール用複合体においては、前記シール材と前記メッキ層との接着強度が十分に大きく、該シール部材が前記カバー部材からズレ乃至剥離することが更に効果的に抑制され、耐久性に優れる。

【0007】前記<3>に記載のシール用複合体は、前記<1>又は<2>において、前記メッキ層がニッケルを含有する。このため、該シール用複合体においては、該メッキ層の形成が容易であり、前記シール材と前記メッキ層との接着強度が十分に大きく、該シール部材が前記カバー部材からズレ乃至剥離することが更に効果的に抑制され、耐久性に優れる。

【0008】前記<4>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<3>のいずれかににおいて、前記メッキ層がポリオレフィン樹脂を3~50重量%含有する。このため、該シール用複合体においては、前記シール材と前記メッキ層との接着強度が極めて大きく、該シール部材が前記カバー部材からズレ乃至剥離することが確実に抑制され、耐久性に優れる。

【0009】前記<5>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<4>のいずれかににおいて、前記シール材が前記メッキ層上に存在するので、該シール用複合体においては、剥離し易い部分が偏在せず、該シール部材が前記カバー部材からズレ乃至剥離することが極めて効果的に抑制され、耐久性に優れる。

【0010】前記<6>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<5>のいずれかににおいて、前記シール材が、前記メッキ層上に配置した型を用いた射出成形により直接、該メッキ層上に一体形成される。このため、該シール用複合体は、その成形が簡便であり、量産性に優れ、しかも脱型の際に前記シール材が前記カバー部材か

らズレ乃至剥離してしまうことがない。

【0011】前記<7>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<6>のいずれかにおいて、前記シール材の硬度が、JIS K6253に準拠し、タイプAデュロメーターで測定した値で70°以下である。このため、該シール用複合体は、そのシール材が低硬度であるので、該シール用複合体を他の部材に押圧した状態で当接させた時、該シール材が容易に変形し該他の部材と気密に密着する。その結果、該シール用複合体は、防塵性・防水性等に優れる。

【0012】前記<8>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<7>のいずれかにおいて、前記シール材の圧縮永久歪み率が、JIS K6262に準拠し、25%圧縮下で70℃、22時間放置後に測定した値で50%以下である。このため、該シール用複合体は、そのシール材がへたり難く、長期使用によっても他の部材と気密に密着可能である。その結果、該シール用複合体は、長期にわたって防塵性・防水性等に優れる。

【0013】前記<9>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<8>のいずれかにおいて、前記熱可塑性エラストマー組成物が、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、水素添加してなる水添ブロック共重合体を、含む。このため、該シール用複合体は、そのシール材が低硬度であり、へたり難く、長期使用によっても他の部材と気密に密着可能である。その結果、該シール用複合体は、長期にわたって防塵性・防水性等に優れる。

【0014】前記<10>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<9>のいずれかにおいて、前記前記熱可塑性エラストマー組成物が、(a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを含み、水素添加してなる水添ブロック共重合体100重量部と、(b) 40℃における動粘度が300mm²/s以上である非芳香族系ゴム用軟化剤50～200重量部と、(c) ポリプロピレンを主成分とするポリオレフィン系樹脂5～100重量部と、を含む。このため、該シール用複合体は、そのシール材が低硬度であり、へたり難く、長期使用によっても他の部材と気密に密着可能である。その結果、該シール用複合体は、長期にわたって防塵性・防水性等に優れる。

【0015】前記<11>に記載のシール用複合体は、前記<9>又は<10>において、前記ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックが、ポリスチレンであり、水添ブロック共重合体におけるポリスチレンの比率が20～40重量%である。このため、該シール用複合体は、そのシール材が低硬度であり、へたり難く、長期使用によっても他の部材と気密に密着可能である。その結果、該シール用複合体は、長期にわたって防塵性・

水性等に優れる。

【0016】前記<12>に記載のシール用複合体は、前記<1>から<11>のいずれかにおけるシール用複合体であって、ガスケットとして用いられる。このガスケットは、防塵性・防水性等に優れる。

【0017】前記<13>に記載のシール用複合体の製造方法においては、カバー部材上に、ポリオレフィンを含むメッキ組成物を用いて無電解メッキ処理によりメッキ層を形成し、該メッキ層上に、型を配置し熱可塑性エラストマー組成物を射出成形することによりシール材を一体形成する。該シール材は、前記メッキ層を介して前記カバー部材上に一体形成されているので、脱型時においても、前記カバー部材からズレ乃至剥離することがない。その結果、前記シール材を前記メッキ層を介して前記カバー部材に一体成形してなるシール用複合体が、簡単にかつ容易に、効率良く製造される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明のシール用複合体及びその製造方法について説明する。

(シール用複合体) 本発明のシール用複合体は、カバー部材とシール材とを有してなり、前記カバー部材がメッキ層を表面の少なくとも一部に有してなる。

【0019】ーカバー部材ー

前記カバー部材としては、金属製であることの外は特に制限はなく、用途や目的に応じて適宜その形状、構造、大きさ等について適宜選択することができる。前記形状としては、板状が好適である。前記カバー部材として好適に用いられる金属板としては、例えば、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム／亜鉛合金めっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、マグネシウム板、マグネシウム合金板、などが挙げられる。

【0020】前記カバー部材の厚みとしては、用途や目的に応じて適宜選択することができるが、通常0.1～2mm程度であり、0.2～1mmが好ましい。

【0021】前記メッキ層は、前記カバー部材の表面の少なくとも一部に形成されていればよいが、全部に形成されていてもよい。前記メッキ層は、前記シール材が形成される、前記カバー部材上に少なくとも形成されるのが好ましい。この場合、前記シール材が該メッキ層上に存在するので、該シール材は該メッキ層から剥離し難く、シール用複合体は耐久性に優れる点で好ましい。

【0022】前記メッキ層は、メッキ組成物を用いて形成される。前記メッキ組成物は、ポリオレフィン樹脂を含む。該メッキ組成物を用いてメッキ層を形成すると、該メッキ層が前記ポリオレフィン樹脂を含むため、該メッキ層と、前記熱可塑性エラストマー組成物により形成されるシール材との接着強度が大きくなり、該シール材が該メッキ層から剥離し難くなり、前記シール用複合体が耐久性に優れる点で好ましい。前記ポリオレ

フィン樹脂としては、特に制限はなく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等の単重合体又は共重合体などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】前記メッキ層における前記ポリオレフィン樹脂の含有量としては、3～50重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましい。前記ポリオレフィンの含有量が、3重量%未満であると、該メッキ層と前記シール材との接着強度が十分でないことがあり、50重量%を超えると、該メッキ層と前記カバー部材との接着強度が十分でないことがあり、いずれの場合にも剥離が生じ得る。

【0024】前記メッキ層の厚みとしては、1～100 μm が好ましく、3～30 μm がより好ましい。前記厚みが、1 μm 未満であると、該メッキ層と前記シール材との接着強度が十分でないことがあり、100 μm を超えると、該メッキ層の強度が十分でないことがある。

【0025】前記メッキ組成物は、メッキ材である金属を含有するが、該金属としては、特に制限はないが、ニッケル、クロムなどが好適に挙げられる。

【0026】前記メッキ層の形成には、公知のメッキ処理を採用することができるが、無電解メッキ処理が好適に採用され、前記メッキ材である金属としてニッケルを用いる場合には、無電解ニッケルメッキ処理が好適に採用される。該無電解メッキ処理により形成されるメッキ層は、安価で耐蝕性に優れる点で好ましい。前記無電解ニッケルメッキ処理の方法としては、例えば、硫酸ニッケル、次亜リン酸ナトリウム、乳酸、プロピオン酸などを適当な割合で含有し、pHが4.0～5.0程度で、温度が85～95 $^{\circ}\text{C}$ 程度である水溶液を含む無電解ニッケルメッキ浴中に、前記カバー部材を浸漬する方法、などが好適に挙げられる。

【0027】—シール材—

前記シール材は、前記カバー部材上の周囲に延長された状態で形成される。前記シール材は、通常、前記カバー部材上の周囲に、閉じた環状に形成されるが、巻回状に形成されていてもよい。

【0028】前記シール材は、その表面として、前記カバー部材と密接可能な部分を少なくとも有していればよく、他の表面の形状としては制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その延長方向（伸張方向乃至軸方向）と略直交方向における断面形状が、三角形、四角形、台形等の角形、真円形、楕円形等の円形、直線と曲線との組合せからなる形状、などのいずれであってもよい。これらの断面形状の中でも、前記カバー部材との接触幅よりも、該シール用複合体と当接させる他の部材との接触幅の方が短くなる形状が好ましく、該シール材がテーパ面を有する態様となる台形がより好ましい。これらの場合、該シール用複合体を他の部材に当接させる際の押圧力により、該シール材が容易に変形し

前記他の部材上に密着可能である点で有利である。

【0029】前記断面形状が、テーパ面を有する態様となる台形である場合には、該テーパ面の傾斜角度としては、3 $^{\circ}$ 以上が好ましく、3～30 $^{\circ}$ がより好ましく、3～15 $^{\circ}$ が特に好ましい。前記傾斜角度が、3 $^{\circ}$ 未満であると、該シール材と、他の部材との接着性が劣ることがあり、該シール材を該他の部材に気密に接着させるのにより大きな押圧力が必要になる。

【0030】前記シール材の硬度としては、JIS K 6253に準拠し、タイプAデュロメーターで測定した値で、70 $^{\circ}$ 以下が好ましく、60 $^{\circ}$ 以下がより好ましい。前記硬度が70 $^{\circ}$ を超えると、該シール材が高硬度であり、該シール用複合体の前記他の部材との密着性が十分でないことがあり、防塵性・防水性等に劣ることがある。

【0031】前記シール材の圧縮永久歪み率としては、JIS K 6262に準拠し、25%圧縮下で70 $^{\circ}\text{C}$ 、22時間放置後に測定した値で5.0%以下が好ましく、3.5%以下がより好ましい。前記圧縮永久歪み率が5.0%を超えると、該シール材がへたり易くなる傾向があり、長期にわたる防塵性・防水性等に劣ることがある。

【0032】前記シール材は、弾性材で形成され、低硬度の材料で形成されるのが好ましく、熱可塑性エラストマー組成物で形成されるのがより好ましい。前記熱可塑性エラストマー組成物としては、水添ブロック共重合体を含むのが好ましく、(a)水添ブロック共重合体100重量部と、(b)40 $^{\circ}\text{C}$ における動粘度が300 mm^2/s 以上である非芳香族系ゴム用軟化剤50～200重量部と、(c)ポリプロピレンを主成分とするポリオレフィン系樹脂5～100重量部と、を含むものがより好ましい。

【0033】前記水添ブロック重合体としては、特に制限はないが、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つ、及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、水素添加してなるものが好ましく、前記ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックがポリスチレンであり、該水添ブロック共重合体におけるポリスチレンの比率が20～40重量%であるものがより好ましい。

【0034】前記水添ブロック共重合体としては、例えば、ポリブタジエンとポリスチレンとのブロック共重合体、ポリイソプレンとポリスチレンとのブロック共重合体、ポリブタジエン又はエチレン-ブタジエン-ランダム共重合体とポリスチレンとのブロック共重合体、をそれぞれ水添して得られるものが挙げられ、スチレン-ブタジエン-スチレン・ブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン・ブロック共重合体、又は、スチレン-ブタジエン/イソプレン-スチレン・ブロック共重合体、をそれぞれ水添して得られるものが好適に挙げられる。前記水添ブロック共重合体の具体例としては、結晶

性ポリエチレンとポリスチレンとのジブロック共重合体、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンのトリブロック共重合体 (SEBS)、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンのトリブロック共重合 (SEPS)、スチレン-エチレンプロピレン/エチレンブチレン-スチレン・ブロック共重合体、などが挙げられる。これらの中でも、SEBS、SEPS又はスチレン-エチレンプロピレン/エチレンブチレン-スチレン・ブロック共重合体が好ましい。

【0035】前記水添ブロック共重合体の重量平均分子量としては、通常、15万以上であり、25~40万程度が好ましい。前記重量平均分子量が15万未満であると、軟化剤のブリードが著しく、圧縮永久歪みが大きく、実際の使用には耐えないという不都合が生じる。

【0036】前記水添ブロック共重合体が非晶質スチレンブロックを含む場合、該スチレンブロックの含有量としては、10~70重量%程度であり、15~60重量%が好ましく、20~40重量%がより好ましい。また、前記非晶質スチレンブロック部のガラス転移温度 (T_g) としては、60℃以上程度であり、80℃以上が好ましい。また、該非晶質スチレンブロックは、前記水添ブロック共重合体における両末端に存在することが好ましく、この場合、該両末端の非晶質スチレンブロックを連結する部分の重合体としては、非晶質のものが好ましく、例えば、エチレン-ブチレン共重合体、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、等の水添物が挙げられ、これらは、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

【0037】前記水添ブロック共重合体は、1種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよく、後者の場合、分子量やスチレン量の異なる共重合体をブレンドすることにより、成形時の流動性を改良することができる。

【0038】前記水添ブロック共重合体は、市販品を好適に使用することができ、該市販品としては、(株)クラレ製「セプトン (商品名)」シリーズ、シェル化学 (株) 製「クレイトン G (商品名)」シリーズ、旭化成 (株) 製「タフテック (商品名)」シリーズ、等が挙げられる。

【0039】前記非芳香族系ゴム用軟化剤は、前記水添ブロック共重合体を低硬度化させる目的で添加され、40℃における動粘度が300mm²/s以上であるものが好ましく、300~10000mm²/sであるものがより好ましい。前記40℃における動粘度が300mm²/s未満であると、揮発による組成物の重量減やブリードが著しく、実際の使用に耐えないという不都合が生じ得る。

【0040】前記非芳香族系ゴム用軟化剤の重量平均分子量としては、20000未満が好ましく、10000以下がより好ましく、5000以下が特に好ましい。

【0041】前記非芳香族系ゴム用軟化剤としては、通常、室温で液体又は液体のものが好適に用いられ、例えば、鉱物油系、植物油系、合成油系などの各種非芳香族系ゴム用軟化剤の中から適宜選択することができる。前記鉱物油系の例としては、ナフテン系、パラフィン系などのプロセス油、などが挙げられる。前記植物油系の例としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、椰子油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油、などが挙げられる。

【0042】これらの中でも、前記鉱物油系のナフテン系オイル、パラフィン系オイル、及び前記合成油系のポリイソブチレン系オイルから選択される少なくとも1種であって、その数平均分子量が450~5000であるものが特に好ましい。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤は、一種単独で用いてもよく、互いの相溶性が良好であれば二種以上を混合して用いてもよい。

【0043】前記非芳香族系ゴム用軟化剤の配合量としては、前記水添ブロック共重合体の分子量及び該水添ブロック共重合体に添加される他の成分の種類等に応じて異なり、一概に規定することはできないが、前記水添ブロック共重合体100重量部に対し、50~200重量部が好ましく、100~200重量部がより好ましく、100~150重量部が特に好ましい。前記配合量が、50重量部未満であると、前記水添ブロック共重合体の低硬度化が十分でなく、前記熱可塑性エラストマー組成物が柔軟性に劣るおそれがあり、200重量部を超えると、該非芳香族系ゴム用軟化剤がブリードし易くなり、かつ前記熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が低下するおそれがある。

【0044】前記非芳香族系ゴム用軟化剤は、市販品を好適に使用することができ、該市販品としては、出光興産 (株) 製「ダイアナプロセスオイル (商品名)」シリーズ、日本サン石油 (株) 製「サンバー (商品名)」シリーズ、「サンセン (商品名)」シリーズ、三井化学 (株) 製「ルーカント (商品名)」シリーズ、等が好適に挙げられる。

【0045】前記ポリオレフィン系樹脂は、前記熱可塑性エラストマー組成物の加工性、耐熱特性等の向上を図る目的で添加され、該ポリオレフィン系樹脂としては、アイソタクチックポリプロピレン、プロピレンと他の少量の α -オレフィンとの共重合体 (例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体) などが挙げられ、また、ポリプロピレンに無水マレイン酸やアクリル酸などをグラフトしたものや共重合したものは、前記カバー部材との馴染みが良くなり、より効果的なガスケット性能に優れたものにする点で好ましい。

【0046】前記ポリオレフィン系樹脂は、1550~1950cm⁻¹に吸収帯を持つ官能基を有するのが好ましい。この場合、該ポリオレフィン系樹脂を含む熱可塑

製エラストマー組成物で形成されたシール材は、低硬度となり、前記カバー部材の材質が金属等であっても該カバー部材上に容易に接着可能であるため、前記カバー部材上に接着剤を塗布したり、前記カバー部材上に貫通孔や溝等を形成する必要がなく、成形時に該カバー部材上に容易にかつ確実に一体化できる点で好ましい。更に、該シール材は、低硬度であり、へたり難く、長期使用によっても他の部材と気密に密着可能であるので、該シール材を有するシール用複合体は、長期にわたって防塵性・防水性等に優れる点で有利である。前記1550~1950 cm^{-1} に吸収帯を持つ官能基は、ポリマーに結合した官能基であり、該官能基としては、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸、アミド、カルボン酸エステル、などが挙げられる。なお、純粋なポリオレフィンには、1550~1950 cm^{-1} に吸収帯を持たない。詳しくは「高分子分析ハンドブック」に記載がある。

【0047】前記ポリオレフィン系樹脂は、市販品を好適に使用することができ、該市販品としては、エクソン化学社製：ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、日本ポリケム社製：ポリプロピレン、等のポリプロピレン、あるいは、三洋化成社製：ユーマックス（商品名）シリーズ、三井デュポン社製：ニユクレル（商品名）シリーズ、ユニロイヤル社製：ポリボンド（商品名）シリーズ、エクソン化学社製：エクセラー（商品名）シリーズ、等の官能基を有するポリオレフィン、などが挙げられる。

【0048】前記ポリオレフィン系樹脂として、ポリプロピレンの共重合体、好ましくはアイソタクチックポリプロピレンの共重合体を用いる場合、そのMFR（JIS K7210に準拠、210℃、2.16kg荷重下）が0.1g/10分以上であるのが好ましく、0.5g/10分以上であるのがより好ましい。

【0049】前記ポリオレフィン系樹脂の前記熱可塑性エラストマー組成物における配合量としては、前記水添ブロック共重合体100重量部に対し、5~100重量部が好ましく、5~50重量部がより好ましく、5~30重量部が特に好ましい。前記配合量が、100重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物が高硬度になり過ぎるため好ましくない。

【0050】前記ポリオレフィン系樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、更にポリスチレン樹脂と併用してもよい。前記ポリスチレン樹脂としては、公知の製造方法、例えばラジカル重合法、イオン重合法等のいずれで得られたものであってもよい。前記ポリスチレン樹脂の数平均分子量としては、5000~500000が好ましく、10000~200000がより好ましい。前記ポリスチレン樹脂の分子重量分布〔重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）〕としては、5以下が好ましい。

【0051】前記ポリスチレン樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン単位含有量60重量%以上のスチレン-ブタジエン-ブロック共重合体、ゴム補強ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ p -tert-ブチルスチレン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、更に、これらを構成するモノマーの混合物を重合して得られる共重合体であってもよい。

【0052】前記ポリオレフィン系樹脂にポリスチレン樹脂を併用すると、該ポリスチレン樹脂を併用しない場合と比べて、得られる熱可塑性エラストマー組成物が高硬度化する傾向がある。したがって、前記ポリスチレン樹脂の配合比率を適宜選択することにより、所望の硬度の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。前記ポリオレフィン系樹脂と前記ポリスチレン樹脂との比率としては、95/5~5/95（重量比）であるのが好ましい。

【0053】前記熱可塑性エラストマー組成物の硬度を低下させるには、前記非芳香族系ゴム用軟化剤の量が多く、前記水添ブロック共重合体の量が少なくなるようにすればよく、該非芳香族系ゴム用軟化剤と、該水添ブロック共重合体を構成する前記共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックと、の各々の溶解度パラメーター値 $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$ （ ΔE =モル蒸発エンタルピー、 V =モル体積）の差が、3.0以下であるのが好ましく、2.5以下であるのがより好ましく、1.0以下であるのが特に好ましい。前記溶解度パラメーター値の差が、3.0を超えると、前記両材料の相溶性のにより、前記非芳香族系ゴム用軟化剤が多量に保持され難くなる傾向があり、得られる熱可塑性エラストマー組成物を低硬度化させることができないことがあり、また、該非芳香族系ゴム用軟化剤のブリードが発生し易くなるため好ましくない。

【0054】前記熱可塑性エラストマー組成物には、シール材の圧縮永久歪みを改善する等の目的で、所望により、公知のポリフェニレンエーテル樹脂を配合することができる。

【0055】前記ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル）などが挙げられ、また、2,6-ジメチルフェノールと1価のフェノール類（例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-tert-ブチルフェノール）との共重合体等のポリフェニレンエーテル共重合体も用いることができる。これらの中でも、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）や2,6-ジメチル-

エノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)がより好ましい。

【0056】前記ポリフェニレンエーテル樹脂の配合量としては、目的に応じて適宜選択することができ、前記熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、10～250重量部程度が好ましい。前記配合量が、250重量部を超えると、該熱可塑性エラストマー組成物が高硬度化するおそれがあり、10重量部未満であると、該熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みの改善効果が十分でないことがある。

【0057】前記熱可塑性エラストマー組成物は、クレー、珪藻土、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウムなどのりん片状無機系添加剤、各種の金属粉、ガラス粉、セラミックス粉、粒状又は粉末ポリマー等の粒状又は粉末状固体充填材、その他の各種の天然又は人工の短繊維、長繊維（例えば、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等）などを含んでいてもよい。

【0058】また、前記熱可塑性エラストマー組成物は、中空フィラー、例えば、ガラスバルーンなどの無機中空フィラー、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン共重合体などからなる有機中空フィラーを含んでいてもよい。この場合、該熱可塑性エラストマー組成物の軽量化を図ることができる。また、前記熱可塑性エラストマー組成物は、各種発泡剤を含んでいてもよく、混合時等に機械的に気体が混入されていてもよい。この場合も、該熱可塑性エラストマー組成物の軽量化を図ることができる。

【0059】更に、前記熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、難燃剤、抗菌剤、ヒンダードアミシ系光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール-テルペン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体、などの各種粘着付与剤（タッキファイヤー）、レオストマーB（商品名：理研ビニル社製）などの各種接着性エラストマー、ハイブラー（商品名：クラレ社製、ビニル-ポリイソプレンブロックの両末端にポリスチレンブロックが連結したブロック共重合体）、ノーレックス（商品名：日本ゼオン社製、ノルボルネンを開環重合して得られるポリノルボルネン）などの他の熱可塑性エラストマー又は樹脂などを含んでいてもよい。

【0060】前記熱可塑性エラストマー組成物の製造としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、前記各成分及び適宜選択した添加剤成分を加熱混練機、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ブラベンダー、ニーダー、高剪断型ミキサーなどを用いて熔融混練りし、更に所望により有機パーオキシサイドなどの架橋剤、架橋助

剤などを添加したり、又は、これら必要な成分を同時に混合し、加熱熔融混練りすることにより、容易に製造することができる。

【0061】前記架橋剤としては、有機パーオキシサイドが好適に挙げられ、具体的には、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキサン; 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサン; tert-ブチルパーオキシベンゾエート; ジクミルパーオキシサイド; tert-ブチルクミルパーオキシサイド; ジイソプロピルベンゾハイドロパーオキシサイド; 1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン; ベンゾイルパーオキシサイド; 1, 1, 1-トリ(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。前記架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、キノンジオキシム、フェニレンビスマレイミド、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。前記架橋剤及び架橋助剤は、前記熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、0.1～5重量部の範囲で配合することにより、任意に架橋度を調整することができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0062】前記シール材の形成は、以下の本発明のシール用複合体の製造方法により好適に行われる。即ち、本発明のシール用複合体は、以下の本発明のシール用複合体の製造方法により好適に製造される。

【0063】（シール用複合体の製造方法）前記本発明のシール用複合体の製造方法においては、前記カバー部材上に、前記ポリオレフィンを含む前記メッキ組成物を用いて前記無電解メッキ処理によりメッキ層を形成し、該メッキ層上に、型を配置し前記熱可塑性エラストマー組成物を射出成形することにより前記シール材を一体形成する。本発明のシール用複合体の製造方法によると、前記射出成形により、前記シール材が前記カバー部材に前記メッキ層を介して一体成形されるので、前記シール材を前記カバー部材に接着する工程が不要であり、簡単に効率良く前記シール用複合体を量産することができる。なお、前記射出成形の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0064】-シール用複合体の用途等-

本発明のシール用複合体は、そのシール材が低硬度であり、へたり難く、長期使用によっても他の部材と気密に密着可能であるので、長期にわたって防塵性・防水性等に優れる。本発明のシール用複合体は、各種分野において使用することができるが、ガスケットあるいはパッキングとして気密性が要求される部位に好適に使用することができ、高い防塵性・防水性が要求されるハードディスクドライブ用のガスケットとして特に好適に使用することができる。

【0065】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0066】（実施例1～3及び比較例1～3）

ー熱可塑性エラストマー組成物の調製ー

表1に示した組成の組成物を十分に混練して、各実施例及び各比較例の熱可塑性エラストマー組成物を調製し、それぞれの物性を評価し結果を表1に示した。

【0067】ーシール用複合体の製造ー

表1に示すメッキ種（メッキ組成物）を用いて、表1に

示す金属板に対して無電解ニッケルメッキ処理を行い、該金属板の表面にメッキ層を形成した。前記熱可塑性エラストマー組成物を、前記メッキ層が形成された金属板上に配置した型と、該金属板との隙間に向けて射出成形した（200℃で射出、該シール製造用型から脱型するまでの時間20秒とした）。そして、図1に示すシール用複合体を製造した。このシール用複合体1は、カバー部材2としての金属板と、カバー部材2上の周囲に一体形成されたシール材3とを有してなる。

【0068】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
熱可塑性 エラストマー 組成物 配合組成	ポリマー(a1)	100	100	100	100	100	100
	軟化剤(b1)	150	150	150	150	150	150
	ポリマー(c1)	15	15	—	15	—	—
	ポリマー(c2)	—	—	15	—	15	15
硬度		25	25	25	25	25	25
圧縮永久歪み率(%)		30	30	35	30	35	35
金属板の材質		アルミニウム	ステンレス スチール	アルミニウム	アルミニウム	ステンレス スチール	アルミニウム
メッキ種		(1)	(2)	(1)	(3)	(4)	(4)
接着評価		○	○	○	×	×	×

【0069】表1において、「ポリマー(a1)」は、重量平均分子量が15万以上であり、ポリスチレン含有量が30重量%である、(株)クラレ製のセプトン4077(商品名)：スチレンーエチレンプロピレンースチレンブロック共重合体を表す。「軟化剤(b1)」は、非芳香族系ゴム用軟化剤(40℃における動粘度が380mm²/sであるパラフィン系オイル(出光興産(株)製：ダイアナプロセスオイルPW380(商品名))を表す。「ポリマー(c1)」は、重量平均分子量が3万である、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(変性量：5重量%、三洋化成工業社製の「ユーメックス1001」(商品名))を表す。「ポリマー(c2)」は、重量平均分子量が6万であるポリプロピレン(エクソン化学社製の「アチーブ1655」(商品名))を表す。

【0070】また、表1における配合量の数値は「重量部」を表す。「硬度」は、JIS K6253に準拠し、タイプAデュロメーターで測定した値を表す。「圧縮永久歪み率(%)」は、JIS K6262に準拠し、25%圧縮下で70℃、22時間放置後に測定した値を表す。「金属板」は、前記カバー部材としての金属板を意味し、各欄はその材質を表す。「断面形状」は、シール材の断面形状を意味し、各欄の数は図面の番号に対応している。

【0071】「メッキ種」は、メッキ組成物及びメッキ処理の有無を表し、「(1)」は、ポリプロピレンを30重量%含有するメッキ組成物を用いた無電解ニッケルメッキ処理を表し、「(2)」は、ポリエチレンを30

重量%含有するメッキ組成物を用いた無電解ニッケルメッキ処理を表し、「(3)」は、メッキ処理なしを表し、「(4)」は、ポリオレフィン樹脂を含有しない汎用ニッケルメッキ組成物を用いた無電解ニッケルメッキ処理を表す。「接着評価」は、前記シール材製造用型の脱型時に、カバー部材2とシール材3との界面に剥離が生じない場合を「○」とし、シール材3が剥離したり、ズレたりした場合を「×」として評価した。

【0072】表1の結果から明かなように、比較例1～3のシール用複合体においては、いずれもカバー部材2とシール材3との界面において、脱型時に剥離が生ずるのが観られた。一方、実施例1～3のシール用複合体では、そのような剥離が生ずるのとは観られなかった。

【0073】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、低硬度で簡便に成形でき、防塵性・防水性に優れ、カバー部材との接着性が良好で剥離を生ずることがなく、高性能なガスケットとして使用し得るシール材を備えてなり、該シール材とカバー部材との接着性に優れ、耐久性に優れたシール用複合体、及び該シール用複合体を効率良く、簡便に一体成形し得る製造方法、を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、各実施例及び各比較例で製造したシール用複合体を説明するための概略説明図である。

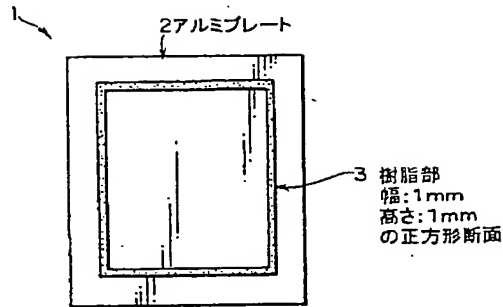
【符号の説明】

1 シール用複合体

2 カバー部材

3 シール材

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード (参考)

C O 8 L 23/14

C O 8 L 23/14

53/00

53/00

91/00

91/00

C O 9 K 3/10

C O 9 K 3/10

R

Z

// B 2 9 K 9:06

B 2 9 K 9:06

(72) 発明者 柴田 松邨

神奈川県鎌倉市関谷903-9

F ターム (参考) 3J040 AA01 AA12 BA01 EA15 EA17

FA02 FA06 HA01 HA02

4F100 AB01A AB10 AB16B AK03B

AK03C AK07C AK12 AK12C

AK12J AK28C AK28J AK64

AK64J AL02 AL02C AL02J

AL09C BA03 BA07 BA10A

BA10C BA44B CA30C DC21C

DD03C DD04C EH362 EH71B

EH712 GB90 JA06C JB16C

JD05 JK06 JK12C JK20C

JL00 JL06 JL11 JL13C

YY00C

4F206 AA11 AA46 AD03 AD20 AD27

AG03 AG05 AG21 AG28 JA02

JB15 JE21 JF05 JL03

4H017 AA03 AA23 AB07 AB17 AC02

AC16

4J002 AE05X BB12Y BB14Y BB15Y

BB18X BB20Y BB21Y BC035

BC045 BC085 BC095 BN05Y

BP01W BP015 BP03W CH075

FA040 FA100 FD010 FD02X

FD140 FD150 GJ02

BEST AVAILABLE COPY